

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. September 2001 (27.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/70631 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01G 23/00,
37/00, 31/00, 41/00, 51/00, B01J 21/06, 23/00, 37/03,
31/12, C07C 5/333

[DE/DE]; Steingatt 20, 45289 Essen (DE). LETTMANN,
Christian [DE/DE]; Baderweg 88, 45259 Essen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/02364

(74) Anwälte: VON KREISLER, Alek usw.; Deichmannhaus
am Hauptbahnhof, 50667 Köln Köln (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. März 2001 (02.03.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CA, JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 13 934.5 21. März 2000 (21.03.2000) DE

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH
[DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim/Ruhr
(DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAIER, Wilhelm, F.

(54) Title: POROUS, DOPED TITANIUM OXIDES AS SELECTIVE OXIDATION AND DEHYDRATION CATALYSTS

(54) Bezeichnung: PORÖSE DOTIERTE TITANOXIDE ALS SELEKTIVE OXIDATIONS- UND DEHYDRIERKATALYSATOREN

(57) Abstract: The invention relates to mixed oxides, based on TiO₂ and to their production and use as particularly long-term stable oxidation and dehydration catalysts. Porous mixed oxides that are devoid of domains and that consist of at least 80 mol % titanium dioxide and a maximum 20 % oxides of other metals are produced according to an acid-catalysed sol-gel process. The resulting materials have a broad distribution of pore diameters ranging between 1-10 nm and act as particularly long-term stable oxidation and dehydration catalysts for hydrocarbons.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Mischoxide auf TiO₂-Basis und deren Herstellung sowie ihre Anwendung als besonders langzeitstabile Oxidations- und Dehydrierkatalysatoren. Poröse, domänenfreie Mischoxide, bestehend aus mindestens 80 Mol % Titandioxid und maximal 20 % Oxide anderer Metalle, werden nach einem sauer katalysierten Sol-Gel-Prozeß hergestellt. Die resultierenden Materialien besitzen eine breite Porendurchmesser-Verteilung im Bereich 1-10 nm und sind besonders langzeitstabile Oxidations- und Dehydrierkatalysatoren für Kohlenwasserstoffe.

WO 01/70631 A1

Poröse dotierte Titanoxide als selektive Oxidations- und Dehydrierkatalysatoren

Die vorliegende Erfindung betrifft Mischoxide auf TiO_2 -Basis und deren Herstellung sowie ihre Anwendung als besonders langzeitstabile Oxidations- und Dehydrierkatalysatoren.

Selektive Oxidationen und Dehydrierungen sind wertvolle Reaktionen bei der Herstellung wichtiger Produkte der industriellen Chemie, wie z.B. von Ethylenoxid und Styrol. Vielfach sind homogen-katalysierte Reaktionen mittlerweile durch heterogen-katalysierte ersetzt worden, insbesondere aufgrund der einfacheren Rückgewinnbarkeit des Katalysators. Trotz aufwendiger Reinigung der Edukte steht dem Einsatz vielversprechender heterogener Katalysatoren ihre oftmals geringe Standzeit entgegen, die insbesondere bei Oxidationen auf eine Abscheidung von kohlenstoffhaltigen Resten (Verkoken) zurückzuführen ist. Verkokungsfeste Katalysatoren sind daher gewünscht. Von besonderem Interesse für die technische Produktion sind Katalysatoren, welche Luft als Oxidationsmittel für Kohlenwasserstoffe verwenden können (Oxygen in Catalysis, A. Bielanski, J. Haber, Eds., Chemical Industries, Vol. 43, Marcel Dekker Inc., New York 1991).

Häufig werden als Katalysatoren reduzierbare Metalloxide der Gruppe Fe, Cu, V, Cr, Mo, Co, Pb, Bi, Mo, Mn, Ag, u.a., aufgebracht auf Trägern aus Oxiden von Si, Al, Ca, Mg, Zn, Zr, Ti, Mo, V oder Tonen bzw. Zeolithen, eingesetzt. Solche Katalysatoren zeichnen sich vor allem dadurch aus, dass das katalytisch aktive reduzierbare Metalloxid als Domäne in der Form kleiner Inseln oder Schichten als Oxidphase auf der äußeren und inneren Oberfläche des Trägermaterials verteilt ist. Ein sehr häufiges Problem ist die schlechte Langzeitstabilität solcher Katalysatoren, verursacht durch Desaktivierung durch Verkokung oder durch Sinterprozesse (D.L. Trimm in Handbook of Heterogeneous Catalysis, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Eds, Wiley-VCH, Weinheim 1997). Ein weiteres Problem ist die bevorzugte Bildung von Verbrennungsprodukten, wie CO_2 , CO oder Wasser. Diese Probleme versucht man in der Technik

dadurch zu umgehen, dass man entweder bei sehr geringen Umsätzen den Kohlenwasserstoff im Gemisch mit der Luft dem Katalysator zuführt, oder dass der Katalysator abwechselnd mit Luft und Kohlenwasserstoff beaufschlagt wird (z.B. GB 885422). Sehr selten werden Katalysatoren auf der Basis von porösem Titanoxid für selektive Oxidations- oder Dehydrierreaktionen eingesetzt, diese finden vorzugsweise Anwendung als Photokatalysatoren (Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, D.F. Ollis, H. Al-Ekabi, Eds., Elsevier, Amsterdam 1993).

Wir haben nun überraschenderweise gefunden, dass poröse Mischoxide, bei denen die Metalloxide gleichmäßig in einer Titanoxid -Matrix verteilt sind, ausgezeichnete Oxidationskatalysatoren für Kohlenwasserstoffe sind. Ein einfacher Weg der Herstellung solcher langzeitstabiler Mischmetalloxide auf TiO_2 -Basis ist ein sauer katalysierter Sol-Gel-Prozeß, der vorzugsweise templatfrei durchgeführt werden kann. Vorteilhaft ist auch die einstufige Herstellungsweise, die im Gegensatz zu vielen anderen Katalysatoren keine zusätzlichen Verfahrensschritte benötigt.

Diese erfindungsgemäßen Materialien sind dadurch gekennzeichnet, daß sie zu einem Anteil von mindestens 80 Mol %, vorzugsweise 95 Mol %, aus TiO_2 bestehen und zu einem Anteil von höchstens 20 Mol %, vorzugsweise höchstens 5 Mol %, aus einem oder mehreren Oxiden von Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Mo, Ru, Ag, Hf, W, Re, Os, Ir, Ga, As, In, Sn, Sb, Te, Pb, Bi, La, Ce und Gd. Insbesondere sind die Katalysatoren dadurch gekennzeichnet, dass diese Oxide zu mehr als 80% atomar dispergiert in der porösen TiO_2 -Matrix vorliegen und somit keine Domänenbildung vorliegt. Dadurch ist eine gleichmäßige Verteilung aller aktiven Zentren gegeben, was das Sintern erschwert und die Anzahl der aktiven Zentren relativ zum Vorliegen von Domänen erhöht. Auch ist die Sauerstoffspeicherwirkung von Domänen, die die Totaloxidation fördert, ausgeschlossen. Weiterhin sind die Materialien porös, mit einer breiten Porendurchmesserverteilung zwischen 1 und 10 nm, wobei mehr als 50 % der Porendurchmesser um mehr als 0,3 nm vom Porendurchmesser im Maximum der Porendurchmesserverteilung abweichen, und

unterscheiden sich daher grundlegend von amorphen mikroporösen Mischoxiden mit enger Porendurchmesserverteilung (WO 9626907).

Durch die Mischoxidbildung auf atomarer Ebene unterscheiden sich die Materialien von solchen, in denen TiO_2 ausschließlich als Trägermaterial, z.B. für Oxidationskatalysatoren (EP 741107 A2 6; DE 4423975 A1 11; DE 19910077 A1; DE 4423975 A1) oder Dehydrierkatalysatoren (DE 4423975 A1), dient. Sie unterscheiden sich auch von solchen Materialien, die durch Tränken, gemeinsames Vermahlen oder Co-Fällung hergestellt werden (FR 2716450 A1; DE 19717344 A1; DE 19654391 A1; DE 4423975 A1), da auch hier meist keine Mischungen auf atomarer Ebene mit isolierten aktiven Zentren erzielt werden können. Die Immobilisierung von TiO_2 als Aktivkomponente auf einem nicht porösen Graphitträger (EP 960874 A1) oder durch Spraycoating auf SiO_2/SiC (EP 906783 A1) führt zu nicht porösen TiO_2 -Schichten, ebenfalls ohne atomare Verteilung der Aktivkomponente und mit einem deutlich niedrigeren TiO_2 -Anteil als 90 Mol %. Neben einer hohen Dehydrieraktivität und ausgezeichneter Selektivität in Gasphasenoxidationen haben wir überraschenderweise festgestellt, dass die Materialien in Langzeitexperimenten keine Anzeichen von Deaktivierung zeigen.

Beispiele:

Die Mischoxide werden im folgenden als M_xTi abgekürzt, wobei x die Mol % der katalytisch aktiven Komponente im Matrixmaterial Titanoxid angibt. So steht z.B. Cr_5Ti für 5 Mol % Chromoxid in 95 Mol % Titanoxid.

Beispiel 1: Herstellung eines Titandioxid-Chromoxid-Mischoxids mit 5 Mol % Cr
In 50 mL i-Propanol wurden 0,4105 g $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ gelöst. Unter Rühren wurden 9,6 mL Titan(IV)-isopropylat, $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$, zugesetzt. Nach vollständiger Durchmischung wurden 560 μL Salzsäure, 12 N, und 80 μL Salzsäure, 8 N, zugegeben. Nach erfolgter Gelierung bei Raumtemperatur wurde das Material zunächst auf 65°C mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 0,5°C/min aufgeheizt und 3 h getrocknet. Danach wurde mit derselben Aufheizgeschwindigkeit die Temperatur auf 350°C erhöht und das Material weitere 3 h bei dieser Temperatur unter

Luftatmosphäre kalziniert. Das resultierende Mischoxid besitzt eine Oberfläche von $>100 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine breite Porendurchmesser-Verteilung mit einem Maximum bei 5 nm. Das Material wurde mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie mit gekoppelter Röntgenrückstreuanalytik auf Chromdomänen hin untersucht. Dazu wurde zunächst die integrale Elementarzusammensetzung ausgewählter Partikel bei einem Elektronenstrahldurchmesser von $10 \text{ }\mu\text{m}$ untersucht. Danach wurden Punktanalysen mit einem Elektronenstrahldurchmesser von 2-5 nm auf ausgewählten Bereichen durchgeführt, wobei insbesondere kontrastreiche Bereiche untersucht wurden. Es konnte kein Hinweis auf das Vorliegen von Domänen erhalten werden. Die Konzentration des Chroms ist im Rahmen der Meßgenauigkeit von Ort und Größe des analysierten Bereichs unabhängig.

Beispiel 2: Analog zu Beispiel 1 wurden anstelle des $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ folgende Verbindungen einzeln oder als Mischung zur Herstellung von anderen Mischoxiden mit Titandioxid eingesetzt:

$\text{Cr}(\text{acac})_3$; $\text{Mn}(\text{Oac})_3$; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$; $\text{Ru}(\text{acac})_2$, $\text{CuCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$; $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$; IrCl_4 ; $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, PdCl_2 , $\text{Cu}(\text{acac})_2$; AgNO_3 ; AuCl_3 , ZnCl_2 , SnCl_4 , $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$; $\text{WO}(\text{OEt})_4$; $\text{In}(\text{NO}_3)_3$; GeCl_4 ; GaCl_3 ; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$; TeCl_4 ; $\text{CoCl}_2 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$; OsCl_3 , Re_2O_7 , $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$, MnCl_2 , FeCl_3 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, CuCl , $\text{VO}(\text{acac})_2$, PdCl_2 , $\text{Ru}(\text{acac})_3$, IrCl_4 , RuCl_3 , $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$.

Beispiel 3: Herstellung eines Mischoxids bestehend aus 4,4 Mol % Bleioxid, 93 Mol % Titandioxid und 2,6 Mol % Chromoxid

In 50 mL Methanol wurden 496,5 mg $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und 364,14 mg $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ gelöst. Unter Rühren wurden 9,6 mL Titan(IV)-isopropylat, $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$, zugesetzt. Danach wurden 1,329 mL 55%ige HNO_3 zugegeben. Nach der Gelierung wurde das Material wie unter Beispiel 1 beschrieben kalziniert. Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie und Bereichsanalysen mittels Röntgenrückstreuanalytik bei Elektronenstrahldurchmessern von $10 \text{ }\mu\text{m}$ bis zu 2 nm, wie unter Beispiel 1 beschrieben, belegen eine homogene Verteilung des Chroms und des Bleis in der Titanoxid-Matrix (Figur 1 und Tabelle 1). Das

Material ist porös mit einer BET-Oberfläche größer als 100 m²/g und einer breiten Porendurchmesserverteilung mit einem Maximum bei ca. 5 nm (Figur 2).

Tabelle 1: Elementaranalyse eines Bleioxid-Chromoxid-Titanoxid-Mischoxids mittels orts aufgelöster Röntgenrückstreuanalytik.

Tabelle 1

Bereichsgröße	Pb [Mol %]	Ti [Mol %]	Cr [Mol %]
10 µm	4,1	93,4	2,6
5 nm	5,7	91,2	3,1
2 nm	4,4	93,0	2,6
5 nm	5,4	92,2	2,4
3 nm	5,4	92,0	2,6

Beispiel 4: Selektive oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol

In einem Festbettreaktor wurden 300 mg des unter Beispiel 1 genannten Katalysators eingesetzt. Bei 350°C wurden 50 mL/min einer gasförmigen Mischung aus 85% Luft und 15% Ethylbenzol unter Normaldruck umgesetzt. Bei einem Umsatz von 26% betrug die Styrolselektivität 85%. In einem Langzeitexperiment war auch nach mehr als 100 h keine Desaktivierung des Katalysators festzustellen.

Beispiel 5: Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol mit Cr₅Ti

In einem Festbettreaktor wurden 300 mg des in Beispiel 1 genannten Katalysators eingesetzt. Bei 400°C wurden 50 mL/min einer gasförmigen Mischung aus 68 % Ar and 17 % CO₂ und 15% Ethylbenzol unter Normaldruck über den Katalysator geleitet. Bei einem Umsatz von 7% betrug die Styrolselektivität 95% mit Wasserstoff als zweitem Hauptprodukt (Nebenprodukte Benzol und Toluol).

Beispiel 6: Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol mit Cr₅Ti

In einem Festbettreaktor wurden 300 mg des in Beispiel 1 genannten Katalysators eingesetzt. Bei 400°C wurden 50 mL/min einer gasförmigen

Mischung aus 85 % Ar und 15% Ethylbenzol unter Normaldruck über den Katalysator geleitet. Bei einem Umsatz von 4 % betrug die Styrolselektivität 88 % mit Wasserstoff als zweitem Hauptprodukt (Nebenprodukte Benzol und Toluol).

Beispiel 7: Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol

Analog Beispiel 4 wurden weitere Katalysatoren zur Umsetzung von Ethylbenzol mit Luft eingesetzt:

Katalysator	Umsatz Ethylbenzol	Selektivität _{Styrol}
Co ₃ Ti	2	85
Zn ₃ Ti	3	91
W ₃ Ti	18	75
Cu ₃ Ti	7	81
V ₃ Ti	19	82

Beispiel 8: Oxidative Dehydrierung von n-Hexan mit Cr₅Ti

In einem Festbettreaktor wurden 200 mg des in Beispiel 1 genannten Katalysators Cr₅Ti eingesetzt. Bei 250°C wurden 50 mL/min einer gasförmigen Mischung aus 85% Luft und 15% n-Hexan unter Normaldruck umgesetzt. Bei einem Umsatz von 8% wurden bevorzugt Benzol, 1-Hexen und 2-Hexen gebildet.

Beispiel 9: Oxidative Dehydrierung von n-Hexan mit V₃Ti

In einem Festbettreaktor wurden 200 mg des V₃Ti-Katalysators eingesetzt. Bei 250°C wurden 50 mL/min einer gasförmigen Mischung aus 85% Luft und 15% n-Hexan unter Normaldruck umgesetzt. Bei einem Umsatz etwa 7 % wurden bevorzugt Benzol, 1-Hexen und 2-Hexen gebildet.

Beispiel 10: Dehydrierung von n-Hexan mit Cr₃Ti

In einem Festbettreaktor wurden 200 mg des Cr₃Ti-Katalysators eingesetzt. Bei 350°C wurden 50 mL/min einer gasförmigen Mischung aus 68 % Ar, 17 % CO₂

und 15% n-Hexan unter Normaldruck umgesetzt. Bei einem Umsatz von 14% entstanden bevorzugt Hexene und Wasserstoff.

Beispiel 11: Oxidative Dehydrierung von n-Hexan mit Fe_3Ti

In einem Festbettreaktor wurden 200 mg des Katalysators Fe_3Ti eingesetzt. Bei 250°C wurden 50 mL/min einer gasförmigen Mischung aus 85% Luft und 15% n-Hexan unter Normaldruck umgesetzt. Bei einem Umsatz etwa 6% wurden bevorzugt 1-Hexen und 2-Hexen gebildet.

Beispiel 12: Selektive Oxidation von Cyclohexan mit Cr_5Ti

In einem Festbettreaktor wurden 200 mg des unter Beispiel 1 genannten Katalysators Cr_5Ti eingesetzt. Bei 300°C wurden 50 mL/min einer gasförmigen Mischung aus 85% Luft und 15% Cyclohexan unter Normaldruck umgesetzt. Neben Dehydrierprodukten wurde selektiv Cyclohexanol als Oxidationsprodukt gebildet.

Beispiel 13: Selektive Oxidation von Propen

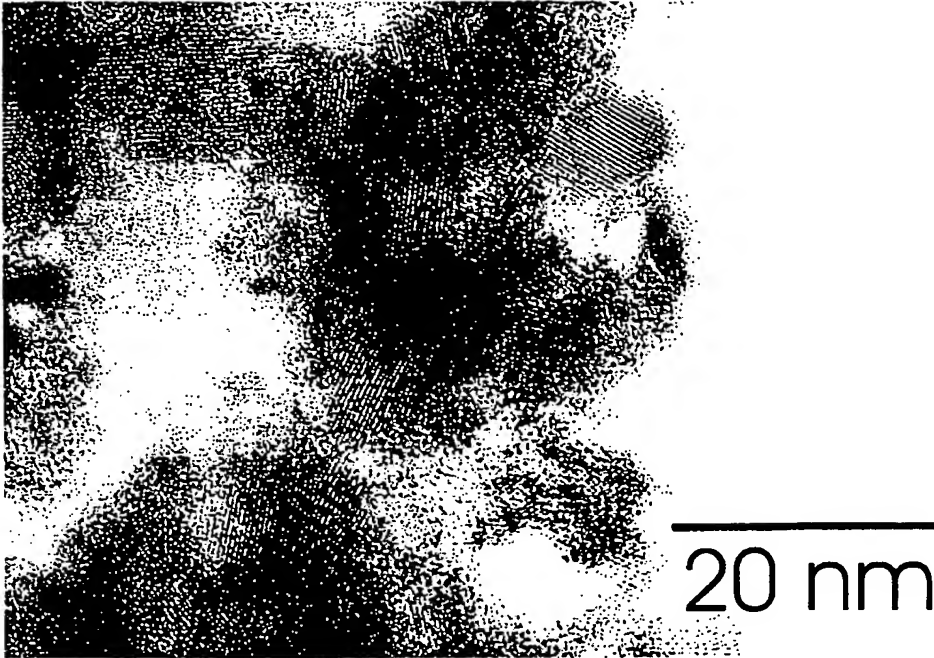
In einem Festbettreaktor wurden 200 mg des in Beispiel 1 genannten Katalysators eingesetzt. Bei 500°C wurden 50 mL/min einer gasförmigen Mischung aus 70% Luft und 30% Propen unter Normaldruck umgesetzt. Als Oxidationsprodukt wurde vorzugsweise Acrolein als selektives Oxidationsprodukt gebildet.

Patentansprüche

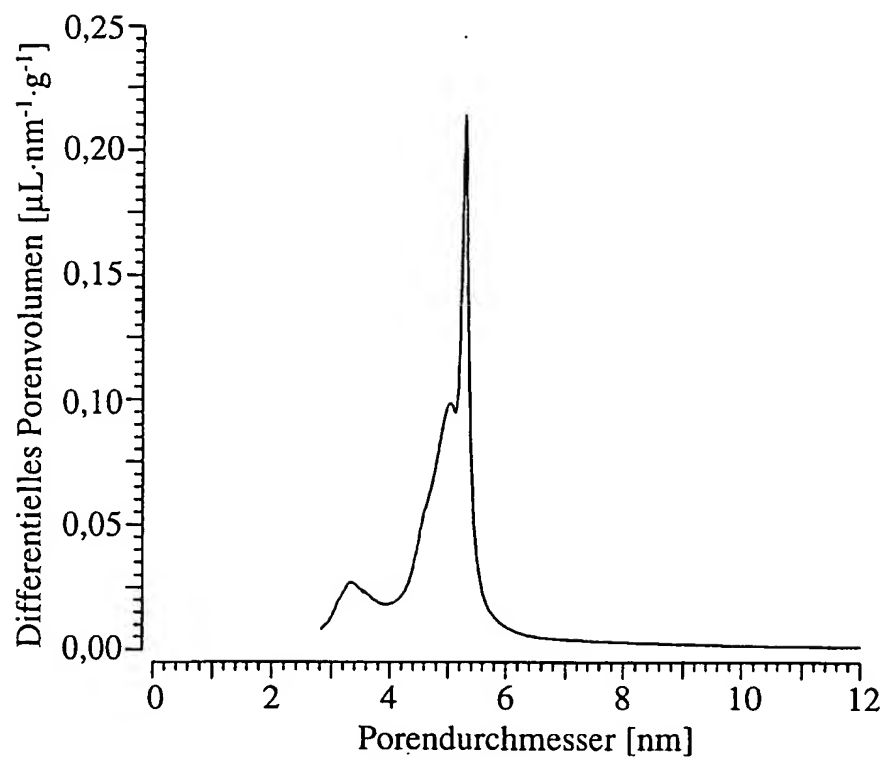
1. Poröse Mischoxide, die mindestens 80 Mol % Titandioxid und maximal 20 Mol %, vorzugsweise weniger als 5 Mol %, eines Oxids oder eine Mischung von Oxiden aus der Gruppe der Metalle Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Mo, Ru, Ag, Hf, W, Re, Os, Ir, Ga, As, In, Sn, Sb, Te, Pb, Bi, La, Ce und Gd enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass alle Bestandteile der Mischoxide gleichmäßig dispergiert und domänenfrei im Feststoff vorliegen.
2. Poröse Mischoxide nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Porendurchmesser größer als 1 nm und kleiner als 10 nm sind und mehr als 50 % der Porendurchmesser um mehr als 0,3 nm vom Porendurchmesser im Maximum der Porendurchmesserverteilung abweichen.
3. Poröse Mischoxide nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloxide zu mehr als 80% atomar in der Titanoxidmatrix dispergiert sind.
4. Verfahren zur Herstellung der Mischoxide der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischoxide in einem sauer katalysierten Sol-Gel-Prozeß hergestellt werden.
5. Verfahren zur selektiven Oxidation oder oxidativen Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen oder Alkenen, gekennzeichnet dadurch, dass die Kohlenwasserstoffe bzw. Alkene an einem ein Mischoxid der Ansprüche 1-3 enthaltenden Katalysator mit Sauerstoff zur Reaktion gebracht werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Reaktionspartner dem Katalysator als Mischung zugeführt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator abwechselnd zuerst mit Sauerstoff oxidiert wird und danach der

Kohlenwasserstoff mit dem auf dem Katalysator angereicherten Sauerstoff in stöchiometrischer Reaktion selektiv oxidiert wird.

8. Verfahren zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass der Kohlenwasserstoff in der Gasphase in Gegenwart eines Inertgases, vorzugsweise N_2 , CO_2 oder Ar, oder ohne Inertgas bei erhöhten Temperaturen unter Normaldruck über ein Mischoxid der Ansprüche 1-3 als Katalysator geleitet wird.



Figur 2



Porendurchmesserverteilung des unter Beispiel 3 genannten Materials.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/02364

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01G23/00 C01G37/00 C01G31/00 C01G41/00 C01G51/00
B01J21/06 B01J23/00 B01J37/03 B01J31/12 C07C5/333

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01G B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, INSPEC, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 57 496 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH) 24 June 1999 (1999-06-24) page 2, line 63 - line 66 claims 1-8,10; examples 1A-U; tables 1,2 ---	1-4
X	WO 96 26907 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH ;MAIER WILHELM F (DE)) 6 September 1996 (1996-09-06) cited in the application the whole document ---	1-5,8
A	---	6,7
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 August 2001

Date of mailing of the international search report

06/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siebel, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/02364

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
T	<p>WEN YING LI, CHRISTIAN LETTMANN, WILHELM F. MAIER: "Amorphous porous MxTi mixed oxides as catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene" CATALYSIS LETTERS, vol. 69, no. 3,4, November 2000 (2000-11), pages 181-188, XP002175614 the whole document</p> <p>-----</p>	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/02364

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19757496 A	24-06-1999	WO 9933564 A	08-07-1999
WO 9626907 A	06-09-1996	DE 19506843 A	29-08-1996
		AT 170504 T	15-09-1998
		AU 4880296 A	18-09-1996
		CA 2213736 A	06-09-1996
		DE 59600515 D	08-10-1998
		DK 812305 T	07-06-1999
		EP 0812305 A	17-12-1997
		ES 2123343 T	01-01-1999
		JP 11500995 T	26-01-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internationale. .tenzeichen

PCT/EP 01/02364

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01G23/00 C01G37/00 C01G31/00 C01G41/00 C01G51/00
B01J21/06 B01J23/00 B01J37/03 B01J31/12 C07C5/333

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01G B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, INSPEC, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 197 57 496 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH) 24. Juni 1999 (1999-06-24) Seite 2, Zeile 63 - Zeile 66 Ansprüche 1-8,10; Beispiele 1A-U; Tabellen 1,2	1-4
X	WO 96 26907 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH ;MAIER WILHELM F (DE)) 6. September 1996 (1996-09-06) in der Anmeldung erwähnt	1-5,8
A	das ganze Dokument	6,7



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. August 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/09/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siebel, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internationale Patentzeichen

PCT/EP 01/02364

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
T	<p>WEN YING LI, CHRISTIAN LETTMANN, WILHELM F. MAIER: "Amorphous porous MxTi mixed oxides as catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene"</p> <p>CATALYSIS LETTERS, Bd. 69, Nr. 3,4, November 2000 (2000-11), Seiten 181-188, XP002175614 das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internationales Anzeichen

PCT/EP 01/02364

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19757496	A	24-06-1999	WO	9933564 A	08-07-1999
WO 9626907	A	06-09-1996	DE	19506843 A	29-08-1996
			AT	170504 T	15-09-1998
			AU	4880296 A	18-09-1996
			CA	2213736 A	06-09-1996
			DE	59600515 D	08-10-1998
			DK	812305 T	07-06-1999
			EP	0812305 A	17-12-1997
			ES	2123343 T	01-01-1999
			JP	11500995 T	26-01-1999